

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 60-226502

(43)Date of publication of application : 11.11.1985

(51)Int.Cl.

C08B 31/18

C02F 5/10

C08B 15/04

(21)Application number : 59-082425

(71)Applicant : MITSUBISHI GAS CHEM CO INC

(22)Date of filing : 24.04.1984

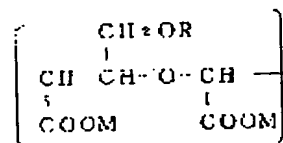
(72)Inventor : YOTSUYA MINORU
KAJIWARA SHOICHIRO
IKUTA SUNAO

(54) PREPARATION OF DICARBOXYL POLYSACCHARIDE

(57)Abstract:

PURPOSE: To prepare a polysaccharide having improved performance in preventing scale deposition in high-temperature systems, by reacting a slurry of a polysaccharide having 6-membered monosaccharide rings with a hydrochlorite under specific conditions.

CONSTITUTION: A 10wt% slurry is prepared from a polysaccharide having 6-membered monosaccharide rings, e.g. starch or cellulose, or a derivative thereof, and a hypochlorite, e.g. sodium hypochlorite, having 6wt% available chlorine concentration corresponding to 2W4 equivalents available chlorine based on one equivalent glucose residue in the above-mentioned polysaccharide is added continuously to the above-mentioned slurry for 15minW3hr. The pH is controlled at 8W9 in the reaction, and the reaction temperature is controlled at 25W40° C to give the aimed polysaccharide. The above-mentioned polysaccharide preferably has 30,000W100,000 average molecular weight and contains 40W80wt% dicarboxyl units expressed by the formula [R is H, (CH₂)_n-COOM (M is H, alkali metal ion or NH₄⁺; n is 1W3) or COOM].



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

Searching PAJ

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑤ 日本国特許庁(JP) ⑥ 特許出願公開
 ⑦ 公開特許公報(A) 昭60-226502

⑧ Int.Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑨ 公開 昭和60年(1985)11月11日
 C 08 B 31/18 7133-4C
 C 02 F 5/10 Z-7917-4D
 C 08 B 15/04 7133-4C 審査請求 未請求 発明の数 1 (全7頁)

⑩ 発明の名称 ジカルボキシルポリサツカライドの製造法

⑪ 特 願 昭59-82425

⑫ 出 願 昭59(1984)4月24日

⑬ 発 明 者 四 ツ 谷 実 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
 本社研究所内
 ⑭ 発 明 者 堀 原 庄 一 郎 東京都葛飾区新宿6丁目1番1号 三菱瓦斯化学株式会社
 本社研究所内
 ⑮ 発 明 者 生 田 直 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号 三菱瓦斯化学株式
 会社内
 ⑯ 出 願 人 三菱瓦斯化学株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号
 ⑰ 代 理 人 弁理士 小堀 貞文

明 細 書

1. 発明の名称

ジカルボキシルポリサツカライドの製造法

2. 特許請求の範囲

① 六員モノサツカライド環を有する多量類もしくはその誘導体を、少なくとも10重量%以上のスラリーとし、② 該スラリーに、該多量類のグルコース誘基1当量に対し2～4当量の有効塩基に相当する有効塩基濃度が少なくとも4重量%以上の次亜塩素酸塩を15分～3時間を要して連続的に添加し、③ 反応中のpHを8～9に、反応温度を25～40℃に制御して反応させることを特徴とするジカルボキシルポリサツカライドの製造法。

3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

本発明はジカルボキシルポリサツカライドの製造法に関し、さらに詳しくは特定範囲の分子量を有し、水系のスケールの沈着防止、特に高

濃系におけるスケールの沈着防止にすぐれた性能を有するジカルボキシルポリサツカライドを製造する方法に係る。

「従来技術及び問題点」

従来、澱粉などのグルコース基を次亜塩素酸塩、過キウ素酸塩などの酸化剤で酸化してジカルボキシル化することはよく知られている。この様な周知方法においては、一般に低濃の澱粉、酸化剤濃度で、アルカリ性条件下、室温、加熱もしくは冷却下に酸化されている。しかしこの様な一般的な広範囲の酸化条件下で得られるジカルボキシル化物は、取手や品質のバラツキが大きく、特に分子量が極めて広範囲に亘り、バラツキも大きいものであり、これを水系のスケール防止剤として用いた場合、特に高濃水系に用いた場合には十分に満足できる結果が得られない。

また、たとえは特公第49-1281号公報には、澱粉等のグルコース基を酸化開裂したジカルボキシル化澱粉が洗剤用ビルダーとして有

特開昭60-226502(2)

用なものであることが示されている。そして該公報に最良をアルカリ性下で高濃度酸塩で酸化腐蝕することが開示されている。しかしながら該公報中に記載された方法で得られる酸化腐蝕されたジカルボキシル基粉末高濃度のスケール防止剤として用いた場合には、従来の周知方法で得られたと同様に十分に満足できる性能を発揮し得ないことが、本発明者らの検討の結果判明した。

即ち、従来の一般的な酸化条件によつて得られたジカルボキシル基粉は比較的短時間の水系、たとえば50℃以下の水系であれば一様に良好な効果を示すが、高温の水系、たとえば蒸気法海水淡水化装置の如き100℃前後の条件下では充分な効果は得られない。

「問題を解決するための手段」

そこで、本発明者らは上記の如き事情に鑑み、100℃前後の高温系でも有効なスケール防止性を示すジカルボキシルポリサツカライドの製造法について鋭意検討した結果、特定の

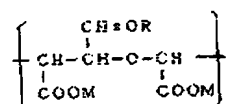
反応条件のもとで製造された特定の分子数範囲を有するジカルボキシル基粉が、極めてすぐれた性能を示すことが判明し、本発明はこれに基づいて為されたものである。

すなわち、本発明は六員モノサツカライド環を有する多糖類もしくはその誘導体を、少なくとも10重量%以上のスラリーとし、何該スラリーに、数多微細のグルコース誘導1当量に対し、2〜4当量の有効塩素に相当する有効塩素濃度が少なくとも6重量%以上の次亜塩素酸塩を、15分〜3時間を経して選択的に添加し、(1)反応中のpHを0〜9に、反応温度を25〜40℃に制御して反応させることを特徴とするジカルボキシルポリサツカライドの製造法に関する。

上記の如き本発明の方法によつて得られるジカルボキシルポリサツカライドは、平均分子量が30,000〜100,000(ゲル浸透法による測定)の範囲にあり、下記一般式で示されるジカルボキシル単位を約40%〜80%含

有する。

一般式



(式中、RはHまたは(CH₂)_n-COOM、COOMを示し、MはHまたはアルカリ金属イオンもしくはアンモニウムイオンを表し、nは1〜5である。)

本発明の方法で得られる上記分子量の範囲にあることが、特に高温系のスケール防止に有効であり、この様な特長範囲の分子量を持つジカルボキシルポリサツカライドは、本発明の方法、すなわち、前述の(1)〜(4)の条件を同時に満足して反応させることにより得られる。これらのいずれかが条件を満足しない場合には目的とするものは得られない。また上記特長範囲の分子量を持つもののみが極めてすぐれた性能を示すことは前述の実例、試験例に示す通りである。

本発明における六員モノサツカライド環を有する多糖類は、隣接水酸基を有する多糖類であつて、たとえば、とうもろこし、じやがいも、米、小麦、くず、タピオカなどのような澱粉、デキストリン、セルロース、本糖、アルギン酸などのようなポリウロン酸、などが挙げられ、また分子量が大きく酸化しない範囲で部分的加水分解、エステル、エーテルあるいはカルボキシル化など化学的に変性させたものも用いることができる。これらの中で通常入手性、価格及び反応性などの面から澱粉またはセルロースもしくはこれらの変性物を用いるのが好ましく、特に澱粉が好ましい。

また本発明に使用する次亜塩素酸塩は、次亜塩素酸アルカリ金属塩であり、通常、次亜塩素酸ソーダが使用される。

以下に、澱粉を例として、本発明の方法を説明する。

本発明の方法における反応条件として、反応液中の水分量が生成するジカルボキシル基粉の

特開昭60-226502(3)

品質、特に分子量に関し、水分量が大量である、分子量増加の傾向を示す。したがって、反応仕込み時の澱粉のスラリー濃度を少なくとも10重量%以上、好ましくは50重量%以上とすることが必要である。澱粉スラリー濃度の上限については特に制限はないが、澱粉は通常50重量%以上の水分がスラリーとすることは困難であるので、一般的には、スラリー濃度は10～50重量%である。また澱粉スラリー液に添加される次亜塩素酸塩は有効塩素濃度6重量%以上、好ましくは10重量%以上のものが使用される。有効塩素濃度が低い場合には、これまた目的生成物の平均分子量を増大させる結果となり好ましくない。

澱粉に対する次亜塩素酸塩の添加量もまた、本発明の目的生成物を得るうえで重要なファクターの一つであり、次亜塩素酸塩は、澱粉のグルコース残基1当量に対し、有効塩素として2～4当量に相当する量で添加され、通常は2当量が添加される。

るが、特に40℃を超える温度に上昇させない様にする必要がある。温度が40℃より高い場合には主成分ジカルボキシル澱粉の分子量が低く、逆に温度が低い場合には、反応が進行し遅く、反応に長時間を必要とするのみならず、生成ジカルボキシル澱粉の分子量が高くなり好ましくない。

本発明において、他の六員モノサツカライド環を有する多糖類及びその誘導体を酸化する場合も、上記と同様である。

「実施例」及び「作用効果」

以下に本発明と実施例及び比較例に基づいて説明する。

実施例 1

澱粉としてとうもろこし澱粉を、酸化剤として次亜塩素酸ソーダを用い、澱粉のスラリー濃度と次亜塩素酸ソーダの有効塩素濃度を表1でジカルボキシル澱粉を製造した。

澱粉と次亜塩素酸ソーダ中の有効塩素の添加

次に澱粉スラリーに対する次亜塩素酸塩の添加方法は15分～3時間を要して連続的に添加することが必要である。

澱粉と次亜塩素酸塩を同時添加するかあるいは次亜塩素酸塩を15分未満で添加した場合には反応速度の制御が困難であるばかりでなく、必要な分子量のジカルボキシル澱粉が得られない。

又、次亜塩素酸塩の添加時間を5時間より長くした場合も、いたずらに反応時間が伸びるばかりでなく、必要な分子量のジカルボキシル澱粉を得ることができない。

また、反応中の液のpHを特定の範囲、すなわち、pH 8～9の範囲に維持することが本発明の目的生成物を得るうえで重要なファクターであり、単にアルカリ性下で反応させればよいというものではない。本発明においては、特に、pH 8、5～9の間に維持することが好ましい。

また、本発明において、反応は通常発熱を伴うが、反応温度は25℃～60℃で実施され

当量比をおよそ1:2とし、概ね20℃未満でナトリウムでpHを8.5に維持して外部冷却しながら30℃で6時間反応させた。

なお、反応は予め全量の澱粉スラリーを仕込み次亜塩素酸ソーダを初期の1時間を要して連続的に添加することで行った。

反応後の液量に対しての倍量のメタノールを添加して目的物を沈殿せしめた。メタノールによる再沈殿を繰り返して、塩素イオンが析出されなくなつたことを確認した後、乾燥して50℃で真空乾燥した。

収量を求め、更に生成物中のジカルボキシル単位含有割合を電導度測定法によつて、又分子量をゲル浸透法によつて求めた。

結果を表1に示す。表1からわかるように澱粉スラリー濃度が5重量%、あるいは次亜塩素酸ソーダの有効塩素が4重量%の場合、分子量が必要以上に高くなることが認められる。

特開昭60-226502(4)

表 - 1

試料番号	とうもろこし澱粉		次亜塩素酸ソーダ		取量	カルボキシ 基含有 割合 (%)	分子 量 (数値平均 分子量)
	添加量 (g-乾燥物) (w/w%)	スラリー 濃度 (%)	添加量 (g-乾燥物) (w/w%)	反応時間 (分)			
(1)	16.2	5	32.4	12.5	16.6	40.9	165,000
(2)	16.2	10	16.2	12.5	16.6	43.3	81,000
(3)	16.2	50	5.4	12.3	16.5	44.1	58,600
(4)	16.2	45	5.6	12.3	16.6	44.3	47,200
(5)	16.2	30	5.4	4.9	16.5	40.5	168,000
(6)	16.2	30	5.4	6.0	16.6	45.5	73,300
(7)	16.2	30	5.4	10.0	16.9	44.1	63,300
(8)	16.2	30	5.4	13.2	16.5	44.5	44,100
(9)	16.2	10	16.2	6.0	16.7	40.1	97,100

実施例 2

原料としてとうもろこし澱粉を、酸化剤として次亜塩素酸ソーダを用い、次亜塩素酸ソーダの添加時間を変えてカルボキシ基澱粉を製造した。

原料と次亜塩素酸ソーダ中の有効塩素の添加質量比をおよそ1:2とし、攪拌下20℃水酸化ナトリウムでpHを8.5に調整して、外部冷却しながら30分反応させた。

反応に平均含量の30質量部澱粉メラールを仕込み、有効塩素12.1質量部の次亜塩素酸ソーダを5分〜240分を強して連続的に添加した。得られた反応液の粘度・粘度率は実施例1と同様に行った。

結果を表-2に示す。表-2からわかるように次亜塩素酸ソーダの添加時間が5分より11240分とした場合、分子量は各例以上で低く、あるいは低くなることが認められる。

表 - 2

試料番号	とうもろこし澱粉		次亜塩素酸ソーダ		取量	カルボキシ 基含有 割合 (%)	分子 量 (数値平均 分子量)
	添加量 (g-乾燥物) (w/w%)	スラリー 濃度 (%)	添加量 (g-乾燥物) (w/w%)	反応時間 (分)			
(10)	16.2	30	5.4	5	14.5	45.0	19,600
(11)	16.2	30	5.4	15	16.0	44.4	38,300
(12)	16.2	30	5.4	60	16.4	44.0	59,500
(13)	16.2	30	5.4	120	16.6	43.7	66,000
(14)	16.2	30	5.4	180	16.6	43.3	70,200
(15)	16.2	30	5.4	240	16.1	40.1	166,000

特開昭60-226502(5)

実施例 3

原料としてとうもろこし澱粉を、酸化剤として次亜塩素酸ソーダを用い、反応pH、反応温度及びとうもろこし澱粉と次亜塩素酸ソーダの添加当量比を変えてジカルボキシル澱粉を製造した。予め全量の50重量%澱粉スラリーを仕込み有効塩素12、1重量%の次亜塩素酸ソーダを60分を要して連続的に添加し、有効塩素が反応液中0、1重量%以下となるまで反応させた。

反応pHを7.5～9.5とし、反応温度を20℃～50℃とし、澱粉と次亜塩素酸ソーダ中の有効塩素の添加当量比を1:1～1:5として、各条件下で得られた反応液を実施例1と同様に分析・測定した。

結果を表-3に示す。表-3からわかるように、反応pH、反応温度、澱粉と次亜塩素酸ソーダの添加当量比が本発明の範囲を外れると分子重や収率、カルボキシル単位含有割合が低下することが認められる。

表 - 3

試料番号	反応条件			反応時間 (hr)	収率 (g-無水物)	カルボキシル 単位含有割合 (%)	分子重(重畳平均 分子量)
	pH	温度 (℃)	澱粉と有効塩素 の添加当量比				
(16)	7.5	30	1:2	5	10.1	33.3	17,600
(17)	8.0	30	1:2	5	14.6	40.5	34,100
(18)	9.0	30	1:2	5	16.8	42.8	75,700
(19)	9.5	30	1:2	8	16.3	39.0	20,400
(20)	8.5	20	1:2	14	13.5	42.6	162,000
(21)	8.5	25	1:2	6	16.9	42.3	68,800
(22)	8.5	40	1:2	5	15.9	45.0	39,200
(23)	8.5	50	1:2	2	12.9	40.3	18,600
(24)	8.5	30	1:1	4	16.2	13.1	200,000 以上
(25)	8.5	30	1:4	4	16.1	75.9	43,100
(26)	8.5	30	1:5	4	18.0	81.0	19,900

(注) とうもろこし澱粉は無水物として16、2gを用い、30重量%スラリーとした。

特開昭60-226502(6)

試験例

実施例1～3で得た製造物(1)～(26)を蒸留法海水淡水化プラントを対象とした高圧系でのスケール付着防止効果を試験した。

試験液として Ca^{2+} イオン 0.00g/l、 Mg^{2+} イオン 2.54g/l、 HCO_3^- イオン 0.26g/l を含むように試験室によって調整された pH 8.2 の2倍濃縮相当合成海水を用いた。

試験液中に実施例1～3の製造物(1)～(26)を液中での濃度が5ppmとなるように添加した。

内容積2.5lの円筒型ガラスセル中に試験液を入れ、セル内に SUS304製のU字管(検漏部の両端径14.7mm)を取り付け、U字管内側に160～170℃の蒸気を通じた。圧力調整弁によって海水温度を110℃に保った。

また、試験液は毎時600mlの割合で連続的にセル内に供給すると共に、圧力調整弁を介して排出した。

セル上部にはコンデンサーを取り付け、試験中海水が蒸発を繰り返されないようにした。24時間後にガラスセルからU字管を取り外し、U字管表面に付着するスケールをけずり落として110℃で8時間乾燥後秤量した。

なお、薬剤無添加の場合及び市販のスケール防止剤を活性成分濃度で5ppm添加した場合についても試験した。

結果を表-4に示す。表-4からわかるように本発明からなる製造物は、高圧水系においてきわめて優れたスケール防止効果を有することが認められる。

表 - 4

区分	使用した薬剤	スケール付着量 (g)	区分	使用した薬剤	スケール付着量 (g)
蒸留法海水淡水化プラントの製造物	(2)	0.02	比較例の製造物	(1)	1.10
	(3)	0.00		(5)	1.01
	(4)	0.00		(10)	0.77
	(6)	0.03		(15)	0.96
	(7)	0.00		(16)	1.28
	(8)	0.00		(19)	0.99
	(9)	0.06		(20)	0.62
	(11)	0.02		(25)	1.02
	(12)	0.00		(26)	2.41
	(13)	0.00		(26)	0.89
	(14)	0.04		市販スケール防止剤 (ポリマレイン酸)	0.96
	(17)	0.06		市販スケール防止剤 (ポリアクリル酸ソーダ)	1.60
比較例	(18)	0.00	薬剤無添加		2.44
	(21)	0.60			
	(22)	0.01			
	(25)	9.01			

特開昭60-226502(7)

以上のように、本発明の方法によつて得られる特定範囲の分子量を有するジカルボキシルポリサクシライドは、特に高温系におけるスケールの沈着防止にすぐれた性能を有するものであり、高温系のスケール防止剤として、たとえば蒸発冷却水排水系、高熱負荷の熱交換器を有する工業用冷却水系、高温のボイラー水系などに適用するのに好都合であり、従来一般に使用されているスケール防止剤に比べてはるかに優れた性能を示す。

特許出願人 三菱瓦斯化学株式会社
代表者 奥野和吉